

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-098194

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 11-280398

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.09.1999

(72)Inventor : ICHIKAWA MAKIKO
EGUCHI GAKUO
OGASAWARA MIKIFUMI
TAKUHARA HIROYUKI
KURABAYASHI YUTAKA

(54) INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink which gives recording images having high image concentration, excellent scratch resistance, excellent water resistance and excellent marker pen ink resistance, and has excellent extrusion stability from a recording head, when used for ink jet recording.

SOLUTION: This ink comprises a coloring agent-encapsulating resin encapsulating the coloring agent, and a pigment. Therein, the resin is a copolymer comprising a hydrophilic polymer chain portion and a hydrophobic polymer chain portion in a polymer ratio of 15:85 to 50:50.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98194

(P2001-98194A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-280398

(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999.9.30)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 市川 真紀子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 江口 岳夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク

(57) 【要約】

【課題】 高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐
マーカー性を備えた記録画像を与え、且つ、インクジェ
ット記録に用いたときの記録ヘッドからの吐出安定性にも
優れたインクの提供。

【解決手段】 着色剤を内包する着色剤内包樹脂と顔料
とを含有するインクにおいて、該樹脂が、親水性の重合
連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体で
あって、該共重合体の親水性の重合体連鎖部分と、疎水
性の重合連鎖部分の重合比率が15:85乃至50:5
0の範囲内にあるインク。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤を内包する着色剤内包樹脂と顔料とを含有するインクにおいて、該樹脂が、親水性の重合連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体であって、該共重合体の親水性の重合体連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重合比率が15:85乃至50:50の範囲内にあることを特徴とするインク。

【請求項2】 カチオン性基を有する顔料若しくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する着色剤内包樹脂を含有するインクにおいて、該樹脂が、親水性の重合連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体であって、該共重合体の親水性の重合体連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重合比率が15:85乃至50:50の範囲内にあることを特徴とするインク。

【請求項3】 着色剤内包樹脂が表面にカチオン性親水基を有する請求項2に記載のインク。

【請求項4】 共重合体の親水性の重合体連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重合比率が20:80乃至40:60の範囲である請求項1～3の何れか1項に記載のインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録に適し、信頼性に優れ、普通紙に対しても高い画像濃度を与えることが可能であり、耐水性、耐ラインマーカ特性に優れる画像を形成し得るインクに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクを吐出させ、紙等の記録媒体にそのインクを付着させて記録を行うものである。例えば、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報及び特公昭61-59914号公報等に開示されたインクジェット記録方式、即ち、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることによりインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。かかる方式は、現在実用化されているインクジェット記録方法の主力の一つとなっている。

【0003】ところで、このようなインクジェット記録方法に用いられるインク中の色材としては、例えば、水溶性染料が使用されているが、これにより形成された記録画像には、より一層の耐水性、そして普通紙上での耐ラインマーカ性（以下、単に耐マーカ性と呼ぶ）の向上が求められている。そして、このような課題に対して、特に記録画像の濃度や耐水性を改良する手段が現在までに多数提案されており、その一つに色材に顔料を使用し、水中に分散させてインクとする技術がある。例え

2

ば、色材としてカーボンブラックを用いた顔料分散系のインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を備えた記録画像を与えることができる。しかし、このような記録画像では、特に普通紙上に形成した画像での耐擦過性や耐マーカ性において未だ改善の余地が残されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記したような課題に対して、インク中に樹脂を添加して画像の定着性を向上させる技術が知られている。例えば、特開平3-172362号公報には、インク中に固着剤として樹脂粒子が分散しているカチオン性エマルジョンを含有させて、染料や顔料を色材として含むインクの記録媒体上での定着性を向上させる技術が開示されている。又、特開平08-239610号公報には、顔料、着色樹脂及び保湿剤を必須成分とするインクジェット用水性顔料組成物が開示され、それによって発色性に優れ、又、耐水性にも優れた印字物が得られることが開示されている。

【0005】ここで、本発明者らの検討によれば、インクジェット記録用インクに含有させることのできる顔料や樹脂の量は、インクの吐出安定性を考慮した場合には必ずからその上限が決ってしまうため、顔料を含むインク中の、記録画像の画像濃度を左右する顔料の量と記録画像の定着性を左右する樹脂の量とは、画像濃度と画像定着性の兼ね合いで適当に選択せざるを得ず、これまで提案されてきた顔料系インクは、未だ色材として顔料を用いたことのメリットを十分に活かしているとは言えない状況にあるとの結論を得た。

【0006】又、分散安定性や吐出安定性を向上させることを目的として、含有する樹脂の親水性基の比率を高めた場合には、紙面上にある樹脂表面に親水性基が多数存在することになるため、かかる記録画像には十分な耐水性や耐マーカ性が発現されないと推測される。従って、本発明の目的は、高い画像濃度と優れた耐擦過性、耐水性、耐マーカ性を備えた記録画像を与え、且つ、インクジェット記録に用いたときの記録ヘッドからの吐出安定性にも優れたインクを提供する点にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明の第1の発明は、着色剤を内包する着色剤内包樹脂と顔料とを含有するインクにおいて、該樹脂が、親水性の重合連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体であって、該共重合体の親水性の重合体連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重合比率が15:85乃至50:50の範囲内にあることを特徴とするインク、本発明の第2の発明は、カチオン性基を有する顔料若しくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する着色剤内包樹脂を含有するインクにおいて、該樹脂が、親水性の重合連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体であって、該共重合体の親水性の重合体連鎖部分

3

と、疎水性の重合連鎖部分の重合比率が15:85乃至50:50の範囲内にあることを特徴とするインクである。

【0008】本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、インクの構成を上記の第1及び第2の発明のようにすれば、適度な親水部を持つ樹脂をインク中に含有させることで記録時の信頼性を維持しつつ、記録後には、豊富に存在する樹脂の疎水部が記録画像の表面の大部分を占めるために、これまでのインクジェット用インクでは得られなかったような優れた耐マーカー性の発現が可能となる。即ち、かかる構成のインクは、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、且つ、耐マーカー性及び耐擦過性にも優れた良好な定着性の高品質なインクジェット記録画像を与えることができ、同時に、インクジェット記録時の信頼性（吐出耐久性、吐出安定性、耐目詰まり性等）にも優れていることを知見して本発明に至った。

【0009】

【発明の実施の形態】先ず、本発明の第1の発明にかかるインクは、着色剤を内包する着色剤内包樹脂と顔料とを含有している。以下に、各々の構成材料を下記の順で説明する。

- (1) 着色剤内包樹脂
- (2) 顔料
- (3) 水性媒体、他の添加剤等

【0010】(1) 着色剤内包樹脂

着色剤を内包する着色剤内包樹脂としては、例えば、着色剤を樹脂のマイクロカプセル内に閉じ込めた樹脂や、或いは、油性溶剤に溶解或いは分散させた染料や顔料等を水性媒体中に分散した樹脂エマルジョンが挙げられるが、特に、着色剤を閉じ込めてなるマイクロカプセル化樹脂を使用することが好ましい。即ち、例えば、油性染料、顔料等の疎水性着色剤を着色剤として用いた場合、マイクロカプセル化によって、これらの着色剤と樹脂の疎水性部分とが相互作用を及ぼし易いため、樹脂の疎水性部分は水系内に配向し難くなる傾向が出てくると推定される。その結果、この着色剤内包樹脂を含むインクジェット用インクをインクジェットプリンタから吐出させたときにインクジェットヘッドの撥水处理されたノズル形成面への当該樹脂の付着、堆積が抑えられ、インクの長期間に亘る吐出安定性のより一層の向上に寄与するものと予測される。

【0011】着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記のような着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させた溶液を水中に乳化分散させ、更に、従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行って得られる樹脂分散体のことである。

【0012】この際に使用される着色剤としては、例えば、顔料、油性染料等の水に不溶の着色剤が好適に使用される。即ち、これらの水不溶性の着色剤は、着色剤

(3)

4

をマイクロカプセル化した樹脂を製造し易いものである。具体的には、例えば、黒色(Bk)用顔料としては、カーボンブラック等が使用できる。ここでカーボンブラックは、例えば、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が、15~40nm、BET法による比表面積が50~300m²/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。

【0013】このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化学製）、RAVEN1255（以上、コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（以上、キャボット製）、Color Black FW-1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等が挙げられる。

【0014】又、油性染料としては、下記の如き染料が好ましく使用できる。

C. I. ソルベントイエロー1、2、3、13、19、22、29、36、37、38、39、40、43、44、45、47、62、63、71、76、81、85、86等。

C. I. ソルベントレッド8、27、35、36、37、38、39、40、58、60、65、69、81、86、89、91、92、97、99、100、109、118、119、122等。

C. I. ソルベントブルー14、24、26、34、37、38、39、42、43、45、48、52、53、55、59、67等。

C. I. ソルベントブラック3、5、7、8、14、17、19、20、22、24、26、27、28、29、43、45等。

又、従来公知の各種水溶性染料であっても、そのカウンターイオン（通常は、ナトリウム、カリウム、アンモニウムイオン）を有機アミン等で交換したものを使用することができる。

【0015】上記した種々の着色剤は、後述する顔料の色調を整え、或いは補うために、顔料と同様の色調を有するものを選択することが好ましい。それによって、記録画像の濃度をより一層向上させることができる。例えば、後に述べるように顔料にカーボンブラックを用いる場合には、樹脂に内包させる着色剤にもカーボンブラックを用いることが好ましい。又、樹脂に内包させる着色剤としては、上記に挙げたものの中から選択した2種以上の色材を利用してもよい。この場合、各々の着色剤を

5

別個に樹脂に内包されてもよく、或いは各々の着色剤を共通の樹脂に内包して着色剤内包樹脂を作製してもよい。

【0016】次に、上記のような着色剤をマイクロカプセル化した態様の着色剤内包樹脂の作製方法について述べる。先ず、上記したような着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、次いでその油性溶媒を水に乳化分散させる。この際の着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際、必要に応じて、各種乳化剤や分散剤、更には保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。

【0017】上記乳化体のマイクロカプセル化方法としては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめた後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、所謂In-Situ重合法、ポリマーの水溶液のpH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に、油性溶剤を除去する工程が追加される。上記のようにして得られる着色剤内包樹脂は、その平均粒子径が、0.01~2.0μmの範囲とすることが好ましく、更には、0.05~1μmの範囲にあることが好ましい。

【0018】本発明の第1の発明において使用する樹脂としては、親水性の重合連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体であって、該共重合体の、親水性の重合体連鎖部分と疎水性の重合連鎖部分との重合比率が、15:85乃至50:50の範囲、より好ましくは20:80乃至40:60の範囲であるものが用いられる。即ち、親水性部分が15wt%より少ない場合は、インク中における樹脂の十分な分散性や吐出安定性が得られず、一方、疎水性部分が50wt%より少ない場合には、このようなインクによって形成された画像は、十分な耐水性、耐マーカー性を有するものとならない。

【0019】共重合体の合成方法としては、マクロモノマー法或いはイオン重合法、連鎖移動法、放射線によって高分子に活性点を作り、異種モノマーを重合する方法等が従来より知られているが、本発明で使用する共重合体の場合は、疎水性と親水性の重合連鎖部分の重合度と、連鎖の仕方を構造的にコントロールする必要があることから、マクロモノマー法が好適である。

【0020】マクロモノマーを合成する方法としては、

(4)

6

様々な方法が知られている。例えば、モノマーに連鎖移動剤と重合開始剤とを添加して溶液重合し、これにグリンジル基含有のモノマーを触媒反応させる方法がある。更に、このようにして得られたマクロモノマーを、任意の親水性モノマー、疎水性モノマーと開始剤の存在下にラジカル共重合することにより、本発明のインクの構成材料として好適な共重合体を合成することができる。

【0021】この場合に使用できるアニオン性の親水基を有する親水性モノマーとしては、一般的に、スルホン酸系モノマー、カルボン酸系モノマーが挙げられる。スルホン酸系モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩等が挙げられる。カルボン酸系モノマーとしては、α, β-エチレン性不飽和カルボン酸、α, β-エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体等が挙げられる。

【0022】疎水性成分としての疎水性モノマーとしては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【0023】又、これらの親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合体の塩としては、例えば、アルカリ金属塩；アンモニウム塩、有機アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、オキシニウム塩、スチボニウム塩、スタンニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】又、上記共重合体及びその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基等を導入してもよし、又、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール及びアルキルエーテル等を適宜共重合させてもよい。

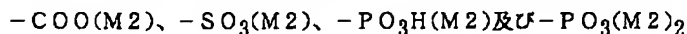
【0025】(2) 顔料

顔料としては従来公知の顔料、例えば、カーボンブラックや有機顔料が問題なく使用できる。そしてBkインクを調製する場合には、少なくとも一種の親水性基がカーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンブラックを用いることが好ましい。即ち、自己分散型カーボンブラックを用いた場合には、インク中に顔料を分散させるための分散剤を添加しないか、又は、その添加量を大幅に減らすことが

(5)

7

できる。分散剤としては、通常、従来より公知の水溶性ポリマー等が用いられているが、このようなポリマーは、インクジェット記録ヘッドのインク吐出面に析出し、インクの吐出安定性を低下させてしまうことがある。しかし、顔料として上記したような自己分散型カーボンブラックを用いることで、インク中のこのようなポリマーの含有量をゼロとし、或いは大幅に減らすことができる。その結果、インクジェット記録時の吐出安定性 *



(但し、上記式中、M2は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム

又は有機アンモニウムを表わす。)

【0027】これらの中でも特に、 $-\text{COO}(\text{M}2)$ や $-\text{SO}_3(\text{M}2)$ をカーボンブラック表面に結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンブラックは、インク中における自己分散性が良好なため、本発明の第1の発明に特に好適に用い得るものである。

【0028】ところで、上記親水性基中「M2」として表したもののうち、アルカリ金属の具体例としては、例えば、Li、Na、K、Rb及びCs等が挙げられ、又、有機アンモニウムの具体例としては、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、モノヒドロキシメチルアミン、ジヒドロキシメチルアミン、トリヒドロキシメチルアミン、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0029】アニオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックの製造方法としては、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられ、この方法によって、カーボンブラック表面に $-\text{COONa}$ 基を化学結合させることができる。

【0030】(3) 水性媒体、他の添加剤等
上記(1)及び(2)で説明した着色剤内包樹脂及び顔料は、水性媒体に分散状態で保持されてインクを構成する。そして水性媒体の構成成分としては、少なくとも水を含むことが好ましい。インク全重量に占める水の割合としては、例えば、20～95wt%、特には40～95wt%、更には、60～95wt%であることが好ましい。又、水性媒体には水溶性有機溶剤を含有させてもよい。

【0031】好適に使用される水溶性有機溶媒としては、例えば、炭素数1～4のアルキルアルコール類(例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等)、ケトン又はケトアルコール類(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等)、エ

8

*をより一層改善することができる。

【0026】次に、本発明のインクに好適な自己分散型カーボンブラックについて詳述する。自己分散型カーボンブラックは、イオン性を有するものが好ましく、例えば、アニオン性に帯電したものを好適に用いることができる。アニオン性に帯電したカーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に、例えば、以下に示したような親水性基を結合させたものが挙げられる。

ーテル類(例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、ポリアルキレングリコール類(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)、アルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等)、多価アルコール等のアルキルエーテル類(例えば、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等)、更には、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。インク中での水溶性有機溶剤のトータルの量としては、インク全体の量に対して重量%で2～60、更に好適な範囲としては、5～25wt%である。

【0032】又、好ましい水溶性有機溶剤はグリセリンであり、その添加量はインク中の重量%として、2～30wt%、更には、5～15wt%の範囲が好適である。更に好適な水溶性有機溶剤は、グリセリンと多価アルコール(例えば、ジエチレングリコールやエチレングリコール等)を含有する混合溶剤であり、グリセリンと他の多価アルコールとの混合比としては、グリセリン：その他の多価アルコールで10：5～10：50の間が好ましい。グリセリンの他の多価アルコールとしては、例えばジエチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールやプロピレングリコール等が挙げられる。これらのグリセリン又はグリセリンと多価アルコールとの混合体は、他の水溶性有機溶剤と更に混合して用いることが可能である。

【0033】本態様にかかるインクは、熱的エネルギー或いは機械的エネルギーによって記録ヘッドからインクを吐出させ記録媒体に付着させて画像を記録するインクジェット記録方法に好適に用いられるものである。そして本態様にかかるインクをインクジェット記録用途に特に適したものである場合、インク25℃における物性として、表面張力が15～60dyn/cm、更には20

9

～50 dyn/cm、粘度を15 cP以下、特に、10 cP以下、更には、5 cP以下にすることが好ましい。又、pHの範囲としては3～11が好ましく、更に好適な範囲は、3.5～8である。

【0034】そしてかかる特性を達成し得る具体的なインク組成としては、例えば、後述する実施例に用いた各種インクを挙げることができる。尚、本発明の第1の発明のインクには、上記のようにして得られた着色剤を内包する樹脂と顔料の他に、界面活性剤、pH調整剤、防微剤等各種の添加剤を添加してもよい。

【0035】本発明の第2の発明のインクは、カチオン性基を有する顔料若しくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤、及び着色剤を内包する着色剤内包樹脂を含有するものである。以下に、本発明の構成材料を下記の順に説明する。

(4) 着色剤内包樹脂、特にカチオン性親水性基を表面に有する樹脂

(5) カチオン性基を有する顔料、若しくは顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤

(6) 水性媒体、他の添加剤等

【0036】(4) 着色剤内包樹脂、特にカチオン性親水性基を表面に有する樹脂

本発明の第2の発明においては、第1の発明と同様に、着色剤を内包する着色剤内包樹脂を用いるが、特に、カチオン性親水性基を表面に有する着色剤内包樹脂を用いることが好ましい。着色剤内包樹脂としては、例えば、着色剤をマイクロカプセル化した樹脂、油性溶剤に分散又は溶解した染料或いは顔料をエマルジョン化して着色剤を内包する、カチオン性基を有する樹脂の水性分散体にしたものが挙げられるが、特に着色剤をマイクロカプセル化した樹脂が好ましい。着色剤をマイクロカプセル化した樹脂とは、上記着色剤を油性の溶媒に溶解又は分散させ、これを水中で乳化分散し、更に従来知られている適当な方法でマイクロカプセル化を行なって得られる樹脂分散体のことである。着色剤としては、先に

(1) で説明したものをを用いることが可能である。

【0037】次に、上記着色剤内包樹脂として着色剤をマイクロカプセル化した樹脂の作成方法について述べる。まず、着色剤を油性溶媒に溶解又は分散させ、次いで、その着色剤を含有する油性溶媒を水に乳化分散させる。上記着色剤を溶解又は分散させた油性溶媒を水中に乳化分散させる方法としては、超音波による分散方法や、各種分散機、攪拌機を用いる方法が挙げられる。この際必要に応じて、各種乳化剤や分散剤、更には、保護コロイド等の乳化又は分散助剤を用いることもできる。これらの乳化剤又は分散助剤としては、PVA、PVP、アラビアゴム等の高分子物質の他、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。

【0038】上記乳化体のマイクロカプセル化方法とし

10

(6)

ては、水不溶性の有機溶媒（油性溶剤）に着色剤と樹脂を溶解せしめた後、水系へ転相することによる転相乳化させる方法、有機相及び水相との界面で重合反応を起させてマイクロカプセル化せしめる界面重合法、有機相のみに壁を形成する素材を溶解又は存在せしめてマイクロカプセルを形成せしめる、所謂In-Situ重合法、ポリマーの水溶液のpH、温度、濃度等を変化させることによりポリマーの濃厚相を相分離させ、マイクロカプセルを形成せしめるコアセルベーション法等が挙げられる。マイクロカプセルを形成した後に油性溶剤を除去する工程が追加される。上記のようにして得られる着色剤内包樹脂の平均粒子径としては、0.01～2.0 μm、好ましくは0.05～1 μmの範囲にあることが好ましい。

【0039】本発明の第2の発明においては、樹脂としては親水性の重合連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分とからなる共重合体であって、該共重合体の親水性の重合連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重合比率が15：85乃至50：50の範囲、より好ましくは20：80乃至40：60の範囲である樹脂が用いられる。これらの樹脂は、(1) で説明したものと同様の方法にて得ることができる。

【0040】本発明の第2の発明においては、着色剤内包樹脂が、カチオン性親水性基を有するものであることが好ましい。カチオン性基を有する樹脂を得るためには、下記に挙げるようなカチオン性基を有するモノマーを用いて重合体及びその塩を合成すればよい。カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 等が挙げられる。

【0041】又、塩を形成するための化合物としては、第3級アミンの場合においては、塩酸、硫酸、酢酸等を使用し、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒ

11

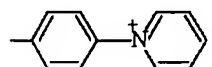
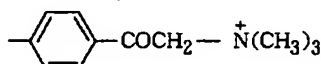
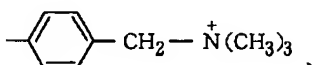
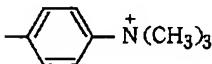
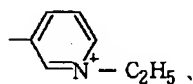
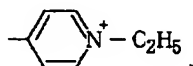
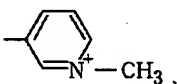
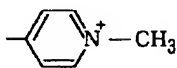
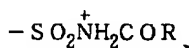
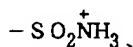
ドリン等を使用する。

【0042】(5) カチオン性基を有する顔料、顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤本発明の第2の発明で使用する顔料としては従来公知のカーボンブラック、有機顔料が問題なく使用できるが、特に好ましくは、少なくとも一種のカチオン性親水性基がカーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を会して結合した自己分散型のカーボンブラックを用いるとよい。その具体的例について以下に述べる。

【0043】(i) カチオン性基を有する顔料

(カチオン性帯電カーボンブラック) カチオン性に帯電したカーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に、例えば、下記に示すカチオン性基から選ばれる少なくとも1つが結合しているものが挙げられる。但し、下記式中、Rは炭素原子数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は、置換若しくは未置換のナフチル基を表わす。

【0044】



【0045】上記したような親水性基が結合されてカチオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エ

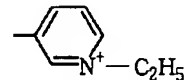
(7)

12

チルピリジル基を結合させる方法を例にとって説明すると、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。このようにカーボンブラック表面への親水性基の導入によってカチオン性に帯電させたカーボンブラックは、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態が維持できる。

【0046】

10



【0047】ところで、上記したような種々のカチオン性の親水性基は、カーボンブラックの表面に直接結合したものでもよいし、或いは他の原子団をカーボンブラック表面と該親水性基との間に介在させ、該親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させてもよい。ここで他の原子団の具体例としては、例えば、炭素原子数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基及びナフチレン基の置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。又、他の原子団と親水性基の組合わせの具体例としては、例えば $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOM}$ 、 $-\text{Ph}-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{Ph}-\text{COOM}$ 等(但し、Phはフェニル基を表す)が挙げられる。

【0048】ところで、本発明の第2の発明においては、上記した自己分散型カーボンブラックの中から、2種若しくはそれ以上を適宜に選択してインクの色材に用いてもよい。又、インク中の自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全重量に対して、0.1～15重量%、特に1～10重量%の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることで、自己分散型カーボンブラックは、インク中で十分な分散状態を維持することができる。

【0049】(ii) 顔料とカチオン性基を有する顔料分散剤

又、本発明の第2の発明では、前述したカチオン性基を含有する自己分散型カーボンブラックだけでなく、カチオン性基を有する顔料分散剤で前述した従来公知のカーボンブラック等の顔料を分散させた顔料分散体を使用してもよい。以下に、この場合に用いるカチオン性の顔料分散剤を例示するが、本発明で使用できるカチオン性分散剤は、これらに限定されるわけではない。

【0050】カチオン性分散剤としては、例えば、ビニルモノマーの重合によって得られるものであって、得られる重合体の少なくとも一部を構成するためのモノマーとしてカチオン性モノマーを使用したカチオン性高分子分散剤、或いは、アミン塩型又は第4級アンモニウム塩

50

13

型陽イオン界面活性剤が挙げられる。

【0051】この際に使用されるカチオン性モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 等が挙げられる。

【0052】第3級アミン型の場合において、塩を形成するための化合物としては、塩酸、硫酸、酢酸等が挙げられ、又、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。この中で塩化メチル、ジメチル硫酸等が本発明の第2の発明で使用する顔料分散剤を調製する上で好ましい。以上のような第3級アミンの塩或いは第アンモニウム化合物は、水中ではカチオンとして振るまい、中和された条件では酸性が安定溶解領域である。これらのモノマーの重合体中での含有率は20～60重量%の範囲が好ましい。

【0053】上記カチオン性高分子分散剤の構成に用いられるその他のモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、長鎖のエチレンオキシド鎖を側鎖に有するアクリル酸エステル等のヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル、スチレン系モノマー等の疎水性モノマー類、及びpH7近傍の水に溶解可能な水溶性モノマーとして、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルオキサゾリン類が挙げられる。

【0054】又、疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーが用いられる。共重合によって得られる高分子分散剤中において水溶性モノマーは、共重合体を水溶液中で安定に存在させるために15～35重量%の範囲で用い、且つ、疎水性モノマーは、共重合体の顔料に対する分散効果を高めるために20～40重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0055】このようなカチオン系水溶性高分子を分散

(8)

14

剤として使用して顔料を分散する際に、物性面から好ましい顔料としては、等電点が6以上に調節された顔料、或いは顔料を特徴づける単純水分散体のpHが中性或いは塩基性のpHを有するもの、例えば、7以上～10であるような顔料が分散性の点で好ましい。これは顔料とカチオン系水溶性高分子とのイオンの相互作用力が強いと理解されている。以上の如き材料を用いて顔料の微粒子水分散体を得るには、例えば、カーボンブラックをカチオン分散剤溶液中にてプレミキシング処理を行い、引き続き高ずり速度の分散装置でミリングし、希釈後、粗大粒子を除去するために遠心分離処理を行う。その後、所望のインク処方のための材料を添加し、場合によってはエイジング処理を施す。しかる後、最終的に所望の平均粒径を有する顔料分散体を得るために遠心分離処理を行うことによってカーボンブラックの水分散体を得ることができる。このようにして作製されるカーボンブラックの水分散体のpHは、3～7の範囲とするのが好ましい。

【0056】(6) 水性媒体、他の添加剤等

上記(4)の着色剤を内包したカチオン性基を有する着色剤内包樹脂、及び(5)のカチオン性顔料又は顔料分散剤がカチオン性を有する顔料分散体を分散状態で保持し、インクとする水性媒体としては、前記の第1の発明の構成材料(3)に記載したものを適宜用いることができる。インク全重量に占める水の割合としては、例えば、20～95wt%、特に40～95wt%、更には、60～95wt%であることが好ましい。又、水に加えてもよい水溶性有機溶剤としても前記(3)に挙げたものを用いることができる。又、好ましい水溶性有機溶剤はグリセリンであり、その添加量は、インク中の重量%として、2～30wt%、更には5～15wt%が好適である。

【0057】更に好適な水溶性有機溶剤は、グリセリンとジエチレングリコール又はエチレングリコール等の多価アルコールを含有する混合溶剤であり、グリセリンとその他の多価アルコールとの混合比としてはグリセリン：その他の多価アルコールで10：5～10：50の間が好ましい。グリセリンの他の多価アルコールとしては、例えばジエチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールやプロピレングリコール等が挙げられる。これらのグリセリン又はグリセリンと他の多価アルコールとの混合体は、他の水溶性有機溶剤と更に混合して用いることが可能である。

【0058】本発明の第2の発明のインクは、熱的エネルギー或いは機械的エネルギーによって記録ヘッドからインクを吐出させ記録媒体に付着させて画像を記録するインクジェット記録方法に好適に用いられるものである。そして本態様にかかるインクをインクジェット記録用途に特に適したものとする場合、インク25℃における物性として、表面張力が15～60dyne/cm、更

(9)

15

には20～50 dyn/cm、粘度を15 cP以下、特に10 cP以下、更には5 cP以下にすることが好ましい。又、pHの範囲としては3～8が好ましく、更に好適な範囲は3.5～8である。

【0059】そしてかかる特性を達成し得る具体的なインク組成としては例えば後述する実施例に用いた各種インクを挙げることができる。更に本態様にかかるインクには、上記のようにして得られた着色剤を内包する樹脂と顔料の他に、界面活性剤、pH調整剤、防黴剤等各種の添加剤を添加してもよい。

【0060】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚、以下の記＊

・カチオン重合体P-1水溶液(固形分20重量%)	20重量部
・カーボンブラック #2600(三菱化学製)	10重量部
・ジエチレングリコール	5重量部
・イソプロピルアルコール	5重量部
・水	60重量部

【0062】次に、これらの材料をバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。分散後の液の粘度は28 cP、pHは4.05であった。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去し、平均粒径0.12 μmの分散体C-1を得た。この分散体の総固形分重量は10 wt%であった。

【0063】(共重合体1及び2の合成) スチレン及び※

・C. I. ソルベントブラック3	10重量部
・共重合体1(分子量4万)	40重量部
・メチルエチルケトン	50重量部

上記混合物を酢酸を中和剤として転相乳化を行い、メチルエチルケトンを除去して、最終的に固形分濃度20 wt%、平均粒径0.08 μmのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0065】(MC-2の調製) MC-1で使用した樹脂を共重合体2(分子量3万5千)に変えた以外は同様にして、最終的に固形分濃度20 wt%、平均粒径0.13 μmのマイクロカプセルの水系分散体を得た。

【0066】(実施例1及び2のインクの調製) 以上のようにして準備した各分散液を、各固形分が表1に示す割合になるように混合した後、更に、グリセリン16 wt%、イソプロピルアルコール4.0 wt%になるように各溶媒を混合し、最終的に、カーボンブラックと着色剤内包樹脂のインク中の総固形分が8 wt%になるようにインクを調製した。表1に示すC. B./MCは、で

16

* 載で、部、%とあるものは特に断らない限り重量基準である。又、以下の実施例において、平均粒子径は動的光散乱法(商品名:ELS-800;大塚電子(株)社製)を用いて測定した値である。

【0061】<実施例1、2> 先ず、カーボンブラックの分散液としてC-1を用意した。

(カーボンブラックの分散体C-1の調製) C-1は、以下のように調製した。アクリルアミド及びトリメチルアミノプロピルアクリルアミド硫酸塩を単量体の重量比率で70:30で含有するカチオン重合体P-1(重量平均分子量=11,000、水溶液のpH=3.26)を分散剤として用いて、以下の組成及び方法でカーボンブラック分散体C-1を作製した。

※アクリルアミドを重量比で85:15で含有する共重合体1を、マクロモノマー法を用いて合成した。又、スチレン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート及びアクリルアミドを重量比で50:20:30で含有する共重合体2を、同様の方法で重合した。

【0064】(着色剤内包樹脂分散液MC-1及びMC-2の調製) 又、着色剤を内包する樹脂の分散液として、MC-1及びMC-2を用意した。

(MC-1の調製) 以下に示す材料を混合溶解した。

10重量部
40重量部
50重量部

き上がったインクの最終固形分濃度を示している。尚、表1に示した実施例1におけるカーボンブラックの量とは、カーボンブラックと分散剤を合わせた総固形分を表している。

【0067】<比較例1>

(共重合体3の合成) スチレン及びアクリルアミドを重量比で5:95で含有する共重合体3を、マクロモノマー法を用いて合成した。

【0068】(MC-3の調製及びインクの調製) MC-1で使用した樹脂を共重合体3(分子量3万5千)に変えた以外は同様にして、最終的に固形分濃度20 wt%、平均粒径0.13 μmのマイクロカプセルの水系分散体を得た。得られたMC-3を用いて実施例と同様にして比較例1のインクを調製した。

【0069】

(10)

17

18

表 1

	インク	C.B.分散液	着色剤内包樹脂	C.B./MC
実施例 1	A	C-1	MC-1	3.0/5.0
実施例 2	B	C-1	MC-2	2.0/6.0
比較例 1	C	C-1	MC-3	3.0/5.0

【0070】<評価>こうしてでき上がった実施例1、2及び比較例1の3種類のインクをキャノン製カラーBJプリンターBJC-420Jに搭載されているBJカートリッジBC-21のブラック用インクタンクに充填し、BJC-420Jの「普通紙、360×360DPI、HQモード」にて、キャノン製BJ-電子写真共用紙キャノンPB紙に印字を行なった。そして、下記の方法及び基準で、画像濃度、耐水性、耐ラインマーカ特性を評価した。

【0071】(1) 画像濃度

べた画像を印字後12時間放置した後、反射濃度計マクベスRD-918(マクベス社製)を使用して測定した。評価結果は、以下のように分類した。

A: 画像濃度が1.35以上

B: 画像濃度が1.2~1.34

C: 画像濃度が1.2未満

【0072】(2) 耐水性

画像濃度を評価したのと同じべた画像を用い、印字後12時間放置する。そして、印字物を水道水中に3秒間静置し、水を乾燥させた後の反射濃度を測定し、耐水性試験前と耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め耐水性の尺度とした。評価結果は下記のように分類した。

A: 画像濃度の残存率が90%以上

B: 画像濃度の残存率が70%以上
90%未満

C: 画像濃度の残存率が70%未満

【0073】(3) 耐ラインマーカ性

パイロット社製イエロー蛍光ペンスポットライターイエローを用い、文字印刷後15分後及び1時間後に文字部を通常の筆圧で1度マークした。耐ラインマーカ性の評価を下記のように分類した。

【0074】A: 文字印刷後15分後に、印字物にしみや白地部分の汚れが認められず、ペン先も汚れていない
B: 文字印刷後15分後では、印字物に白地部分の汚れが認められないが、ペン先がやや汚れているが、文字印刷後1時間後では、印字物にしみや白地部分の汚れが認められず、ペン先も汚れていない

C: 文字印刷後1時間後に、印字物に白地部分の汚れが認められないが、ペン先がやや汚れている
D: 印字物に白地部分の汚れが認められる

【0075】(4) 吐出性

吐出口の周辺を顕微鏡で観察した。

A: 使用前と比較し特に変化が見られない。

B: 微少の付着物が見られる。

C: 多量の付着物が見られる。

【0076】評価結果を下記表2に示す。

表 2: 評価結果

	画像濃度	耐水性	耐マーカ性	吐出性
実施例 1	A	A	B	A
実施例 2	A	A	A	B
比較例 1	A	B	C	A

【0077】以上の実施例から、2に示したように、各実施例に用いたインクを使用することにより普通紙上の画像濃度が充分高く、又、耐水性に優れ、且つ耐ラインマーカ特性も充分満足し得る記録画像が得られた。又、表2に示したように着色剤を内包する樹脂の親水性重合連鎖部分が多い比較例の場合では、画像濃度、耐水性、耐ラインマーカ特性のすべてを高いレベルで満足

させるような結果は得られなかった。

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高い画像濃度と優れた耐水性を有し、且つ、耐ラインマーカ性にも優れた高品質な記録画像が得られ、しかもインクの吐出性も良好なインクジェット記録に好適なインクが得られる。

(11)

フロントページの続き

(72)発明者 小笠原 幹史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 宅原 浩幸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 倉林 豊
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 2C056 EA13 EA21 FA03 FC02
2H086 BA55 BA59 BA62
4J039 BE01 BE02 BE22 CA11 GA24

